

# PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ESTABILIDADE HIDROTÉRMICA DE TITANOSILICATOS DO TIPO SBA-15 COM ELEVADO TEOR DE Ti

*C. Galacho, F. Velho, M.M.L. Ribeiro Carrott, P.J.M. Carrott, J.M. Valente Nabais*

*Centro de Química de Évora e Dept<sup>o</sup>. de Química da Escola de Ciências e Tecnologia da Universidade de Évora.*

*Rua Romão Ramalho nº59. 7000-671 Évora. Portugal.*

*pcg@uevora.pt*

## **Introdução**

Vinte anos após a publicação da síntese, caracterização e possíveis mecanismos de formação da primeira família de silicatos e aluminosilicatos mesoporosos, designada de forma genérica por M41S [1], os materiais mesoporosos continuam a ser um tema de investigação desafiante, para a comunidade científica internacional, e de extrema importância, para a sociedade atual. O *design* de materiais mesoporosos tem conduzido a uma multiplicidade de composições e de estruturas com aplicações em diferentes áreas, desde as mais habituais, como a catálise e a adsorção, passando pela biomédica, como, por exemplo, a libertação controlada de fármacos, até às aplicações em células solares [2].

Neste trabalho apresentam-se os resultados da caracterização textural e da estabilidade estrutural de materiais mesoporosos ordenados, do tipo SBA-15, com elevado teor de titânio, que foram preparados por um método de síntese direta, por via hidrotérmica, designado por híbrido dado que se fundamentou nos procedimentos de síntese previamente estabelecidos na literatura por Zhao *et al.* [3] e Vinu *et al.* [4].

As técnicas de análise química, ICP-MS, e de caracterização estrutural, adsorção de N<sub>2</sub> a 77K e DRX, demonstraram que é possível preparar materiais Ti-SBA-15, de acordo com razões molares de síntese pré-definidas, até valores de Si/Ti= 5, embora a elevada regularidade e uniformidade da estrutura hexagonal mesoporosa só seja observável para valores de Si/Ti  $\geq$  10. Os ensaios de estabilidade hidrotérmica evidenciaram uma boa estabilidade estrutural dos materiais sintetizados.

## **Métodos**

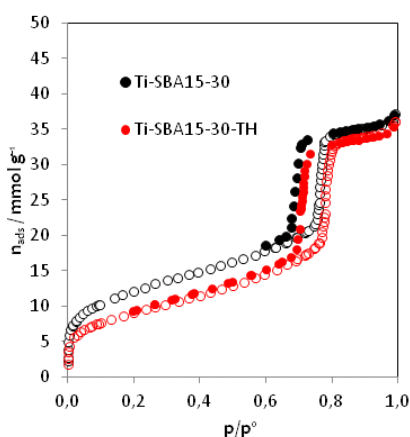
Para a síntese dos materiais dissolveu-se o P<sub>123</sub> em H<sub>2</sub>O bidestilada e colocou-se a mistura em banho de parafina, a 40°C, onde permaneceu, sob moderada agitação magnética, até se apresentar límpida. Seguidamente, adicionou-se solução de HCl, de concentração previamente seleccionada, e a mistura resultante foi sujeita a agitação magnética durante 2 horas. Preparou-se uma solução de Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub> em TEOS, que se adicionou à mistura anterior, continuando a agitação por mais 24 horas.

Posteriormente colocou-se a mistura final em autoclave a 100°C durante 48 horas. Completado o processo, procedeu-se à filtração sob vácuo, lavagem, secagem e calcinação em ar ( $T=550^{\circ}\text{C}$ ,  $t=8$  h,  $v_a=1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

Os materiais calcinados foram caracterizados por adsorção de azoto a 77K e DRX. O teor de Si e Ti foi determinado por ICP-MS.

## Resultados e Discussão

Os materiais sintetizados apresentaram difratogramas de raios X e isotérmicas de adsorção  $\text{N}_2$  a 77K (resultados não apresentados) característicos dos materiais do tipo SBA-15. Todas as amostras preparadas com razão  $\text{Si}/\text{Ti} \geq 10$  exibem DRX com 3 ou 4 picos de difração indexados a uma única célula hexagonal e indicativos de uma elevada regularidade do sistema mesoporoso, assim como, isotérmicas de adsorção de  $\text{N}_2$  a 77K irreversíveis (IVa) exibindo um degrau vertical confinado a uma gama estreita de valores de  $p/p^{\circ}$  indicativo do preenchimento de mesoporos tubulares cilíndricos de dimensão uniforme. Teores mais elevados de Ti,  $\text{Si}/\text{Ti}=5$ , implicam uma diminuição de qualidade estrutural, bem como a formação de  $\text{TiO}_2$ . Os resultados de ICP-MS demonstraram que é possível a obtenção de materiais com uma razão molar de síntese  $\text{Si}/\text{Ti}$  final de, pelo menos, 4.9 e que existe uma boa concordância entre os valores de  $\text{Si}/\text{Ti}$  finais e os pré-definidos.



**Figura 1.** Isotérmicas de  $\text{N}_2$  obtidas na amostra Ti-SBA15-30 antes e após os ensaios de estabilidade hidrotérmica.

Na figura 1 apresenta-se, a título exemplificativo, as isotérmicas de adsorção de  $\text{N}_2$  obtidas na amostra Ti-SBA15-30 antes e após imersão em água (condições estáticas,  $T=100^{\circ}\text{C}$  e  $t=12\text{h}$ ) as quais evidenciam, em concordância com os resultados obtidos por DRX, uma boa estabilidade estrutural. Resultados similares foram obtidos para os restantes materiais.

Pode então concluir-se que este método híbrido de síntese permitiu a preparação de materiais Ti-SBA15 com elevado teor de Ti, por incorporação direta do metal, o que se tem revelado difícil de conseguir.

Adicionalmente os materiais sintetizados apresentam boa qualidade estrutural e estabilidade hidrotérmica tornando-os potencialmente atrativos para diversas aplicações.

## Referências

- [1] C.T. Kresge; M.E. Leonowicz; W.J. Roth; J.C. Vartuli; J.S. Beck. *Nature*. **1992**, 359, 710.
- [2] K. Ariga; A. Vinu; Y. Yamauchi; Q. Ji; J.P. Hill. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, 85, 1.
- [3] G. Li; X.S. Zhao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 3569.
- [4] A. Vinu; P. Srinivasu; M. Miyahara; K. Ariga. *J. Phys. Chem. B*. **2006**, 110, 801.